

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-231359

(43)Date of publication of application : 19.08.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24
// C07D209/14
C07D209/60
C07D209/96

(21)Application number : 2002-033599

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.02.2002

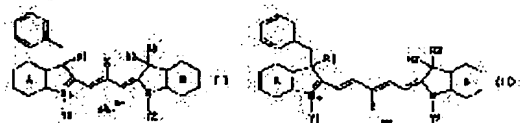
(72)Inventor : YANO TORU

(54) OPTICAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording material containing a cyanine compound in accordance with an optical recording medium which can cope with high speed recording.

SOLUTION: The optical recording material is used in the optical recording layer of the optical recording medium in which the layer is formed on a substrate and contains a compound expressed by formula (I) or formula (II) (the ring A and the ring B are each a benzene or naphthalene ring which can have a substituent; R1 is a 1-4C alkyl group; R2 and R3 are each a 1-4C alkyl group, a benzyl group, or a group forming a 3-4-membered ring by being connected; X is a hydrogen atom, a halogen atom, a 1-4C alkyl group, a phenyl group which can have a substituent, a benzyl group which can have a substituent, or a cyano group; Y1 and Y2 are independently an organic group; Anm⁻ is an m-valent anion; m is 1 or 2; and (p) is a coefficient keeping the charge neutral).



(註) 式中、RはH及びメチル基。置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環に代
りし。R₁は、(a) 両数1〜6のアルキル基を表し、(b) R₂と同一時、炭素数1〜6
のアリール基、ヘテロアリール基又は結合して8〜10員環を形成する環を表し、又他、
任意原子ハロゲン原子、炭素数1〜4のアシル基、飽和系も有していはいかな
る一官能、置換基も有してもよいベンジル基又はシアノ基を表す。Y₁及びY₂
は、各々独立に水素または、ハロゲン、内側カーボンが酸素、硫黄……又は
他の官能を表し、nは、整数で平均的にばらつきを示す。

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3659922

[Date of registration]

25.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-231359

(P2003-231359A)

(43) 公開日 平成15年8月19日 (2003.8.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	C 0 7 D 209/14	4 C 2 0 4
// C 0 7 D 209/14		209/60	5 D 0 2 9
209/60		209/96	
209/96		B 4 1 M 5/26	Y
		審査請求 未請求 請求項の数 5	O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-33599 (P2002-33599)

(22) 出願日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 矢野 亨

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA22 EA31 FB43

4C204 BB05 BB09 CB03 CB13 CB27

DB13 EB03 FB03 GB01

5D029 JA04 JC20

(54) 【発明の名称】 光学記録材料

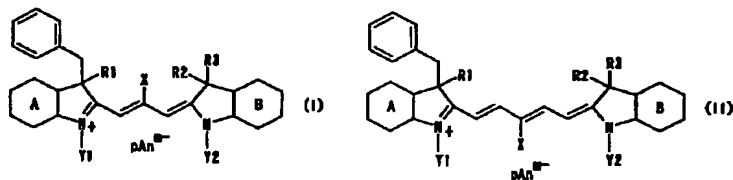
(57) 【要約】

【課題】 高速記録に対応できる光学記録媒体に合致したシアニン系化合物を含有してなる光学記録材料を提供すること。

【解決手段】 基体上に光学記録層が形成された光学記*

* 録媒体の該光学記録層に用いられ、下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物を含有してなる光学記録材料。

【化1】



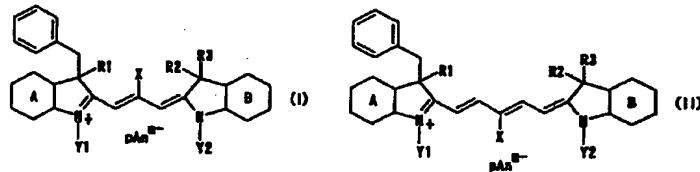
(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、R1は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R2、R3は、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基又は連結して3～6員環を形成する基を表し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基又はシアノ基を表し、Y1及びY2は、各々独立に有機基を表し、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体の該光学記録層に用いられ、下記一般式(I)又*

*は(II)で表される化合物を含有してなる光学記録材料。

【化1】



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、R1は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R2、R3は、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基又は連結して3～6員環を形成する基を表し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基又はシアノ基を表し、Y1及びY2は、各々独立に有機基を表し、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す。)

【請求項2】 上記一般式(I)又は(II)において、R2、R3が連結して3～6員環を形成する基である請求項1に記載の光学記録材料。

【請求項3】 上記一般式(I)又は(II)において、Xが水素原子である請求項1又は2に記載の光学記録材料。

【請求項4】 上記一般式(I)又は(II)において、Y1がR1と同じ基である請求項1～3に記載の光学記録材料。

【請求項5】 基体上に、請求項1～4のいずれかに記載の光学記録材料からなる薄膜を形成してなる光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報をレーザー等による熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体に使用される光学記録材料に関し、詳しくは、可視及び近赤外領域の波長を有し、かつ低エネルギーのレーザー等により高密度の光学記録及び再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】光学記録媒体は、一般に記憶容量が大きく、記録又は再生が非接触で行われる等の優れた特徴を有することから広く普及している。WORM、CD-R、DVD-R等の追記型の光ディスクでは光学記録層の微少面積にレーザーを集光させ、光学記録層の性状を変えて記録し、未記録部分との反射光量の違いによって再生を行っている。

【0003】光ディスクに代表される光学記録媒体の光学記録層には、光学記録層を形成するのが容易なので、有機系の色素が使用されており、特にシアニン系の化合物が感度が高く、高速化に対応できることから検討されている。

【0004】現在、上記の光ディスクにおいては、記録

及び再生に用いる半導体レーザーの波長は、CD-Rは750～830nmであり、DVD-Rは620～690nmであり、また、更に高密度の600nm以下の光ディスクも開発されている。これらの光ディスクに対応したシアニン系の化合物は、例えば、特開昭59-55795号公報、特開平5-173282号公報、特開平10-278426号公報、特開平11-53761号公報、特開平11-170695号公報、特開特開平11-227331号公報、特開平11-277904号公報、平11-34499号公報、特開2000-108510号公報、特開平2000-289335号公報、特表2001-506933号公報等で報告されている。

【0005】しかし、上記のシアニン系化合物は、熱分解特性に問題がある。高速記録には熱干渉が小さいことが必要であり、光学記録材料としては、分解温度が低いもの及び熱分解が急峻であるものが適合するが、上記報告の各シアニン系化合物は、この点で十分な特性を有しているものではなかった。

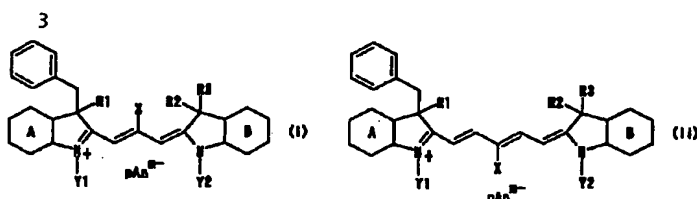
【0006】従って、本発明の目的は、高速記録に対応できる光学記録媒体に合致したシアニン系化合物を含有してなる光学記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、高速記録に対応できる感度を実現するには熱分解挙動の適正化及び吸収波長の適正化が有効と考え、検討を重ねた結果、特定の分子構造を有するシアニン系化合物が、上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0008】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、下記の一般式(I)又は(II)で表される化合物を含有してなることを特徴とする光学記録材料、及び基体上に該光学記録材料からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体を提供するものである。

【化2】



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、R1は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R2、R3は、炭素数1～4のアルキル基、ベンジル基又は連結して3～6員環を形成する基を表し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンジル基又はシアノ基を表し、Y1及びY2は、各々独立に有機基を表し、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0010】本発明に係る上記一般式(I)又は(II)で表されるシアニン系化合物は、特定の部位にベンジル基を有し、光学記録材料に用いられる他のシアニン系化合物よりも分解温度が低い、吸収波長が適正であるという特徴を有するものである。

【0011】なお、特開平5-173282号公報、特開平10-278426号公報、特開平11-227331号公報、特開平11-277904号公報には、本発明に係る上記一般式(I)及び/又は(II)で表される化合物を一部含む概念であるシアニン系化合物の一般式が記載されている。これらの報告には、インドール骨格の3位に結合する置換基としてアラルキル基が記載されているが、具体的にベンジル基は例示されておらず、シアニン系化合物にベンジル基、アラルキル基を導入する方法、ベンジル基の効果についても記載されていない。

【0012】上記一般式(I)又は(II)において、環A及び環Bで表される置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環の置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等のアルキル基；フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル等のアリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等のアルコキシ基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、第二ブチルチオ、第三ブチルチオ等のアルキルチオ基；ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。R1で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピ

ル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等が挙げられる。R2及びR3で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等が挙げられ、R2とR3が連結して形成される3～6員環の基としては、シクロプロパン-1,1-ジイル、シクロブタン-1,1-ジイル、2,4-ジメチルシクロブタン-1,1-ジイル、3-ジメチルシクロブタン-1,1-ジイル、シクロペンタン-1,1-ジイル、シクロヘキサン-1,1-ジイル、テトラヒドロピラン-4,4-ジイル、チアン-4,4-ジイル、ビペリジン-4,4-ジイル、N-置換ビペリジン-4,4-ジイル、モルホリン-2,2-ジイル、モルホリン-3,3-ジイル、N-置換モルホリン-2,2-ジイル、N-置換モルホリン-3,3-ジイル等が挙げられ、そのN-置換基としては、環Aで例示のものが挙げられる。

【0013】また、Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチルが挙げられ、フェニル基、ベンジル基の置換基としては、環Aで挙げた置換基が挙げられる。Y1又はY2で表される有機基としては特に制限を受けず、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基；ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロベニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基；フェニル、

ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基；ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基及びこれらの炭化水素基がエーテル結合、チオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチルが挙げられ、更にこれらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

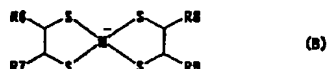
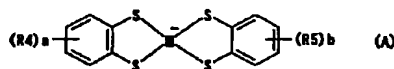
【0014】また、 An^{n-} で表されるアニオンとしては、例えば、一価のものとして、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲン*

*アニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン等が挙げられ、二価のものとしては、例えば、ベンゼンジスルホン酸アニオン、ナフタレンジスルホン酸アニオン等が挙げられる。また、励起状態にある活性分子を脱励起させる(クエンチングさせる)機能を有するクエンチャーアニオンやシクロペンタジエニル環にカルボキシル基やホスホン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基を有するフェロセン、ルテオセン等のメタロセン化合物アニオン等も必要に応じて用いることができる。

【0015】上記のクエンチャーアニオンとしては、例えば、下記一般式(A)又は(B)で表されるもの、特開昭60-234892号公報、特開平5-43814号公報、特開平6-239028号公報、特開平9-309886号公報、特開平10-45767号公報等に記載されたようなアニオンが挙げられる。

【0016】

【化3】



(式中、Mは、ニッケル原子又は銅原子を表し、R4及びR5はハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、 $-SO_2-Z$ 基を表し、Zは、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピペリジノ基、モルフォリノ基を表し、a及びbは各々0～4を表す；R6、R7、R8及びR9は各々独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハロゲン化フェニル基を表す。)

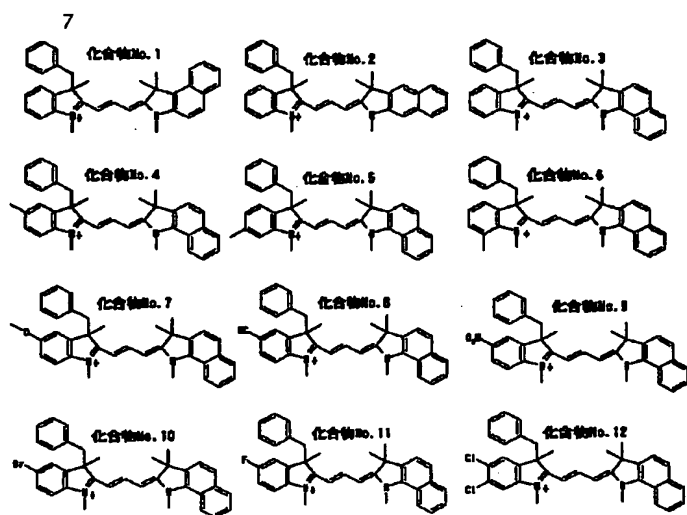
【0017】上記の一般式(I)又は(II)において、Xについては、水素原子が熱分解特性、特に熱分解温度が高速記録に適しているのが好ましく、また、Y1については、R1と同様の基が製造工程が少ないので低コストであり好ましい。また、R2、R3については、これらが連結して3～6員環を形成する基であるものがUV吸収が記録に用いられるレーザー光に特に適合しているの

で好ましい。

【0018】本発明に係る上記の一般式(I)で表される化合物の具体例としては、下記化合物No. 1～51が挙げられる。なお、以下の例示では、アニオンを省いたシアニンカチオンで示している。

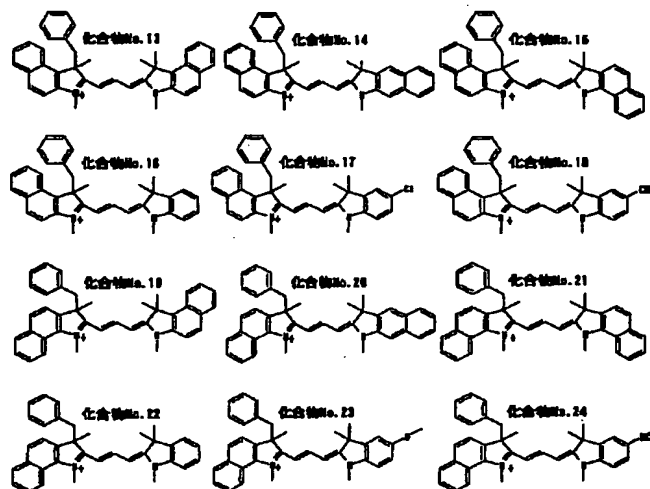
【0019】

【化4】



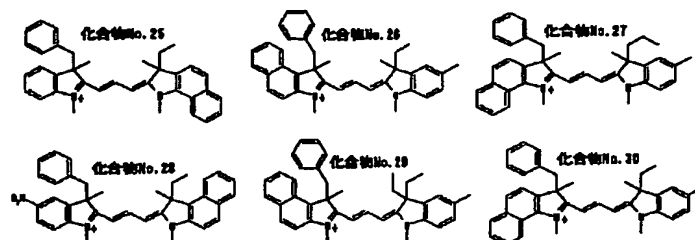
[0020]

* * [化5]



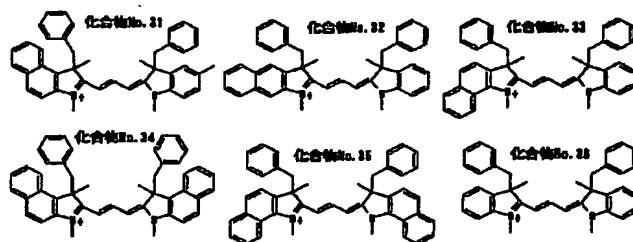
[0021]

* * [化6]



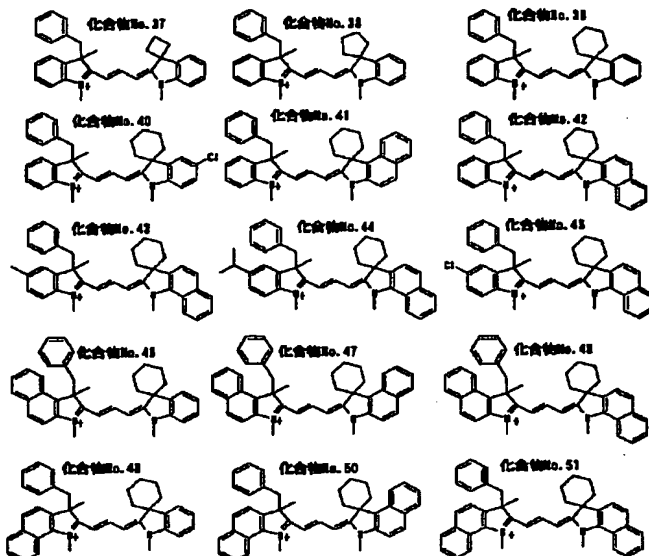
[0022]

[化7]



【0023】

* * 【化8】



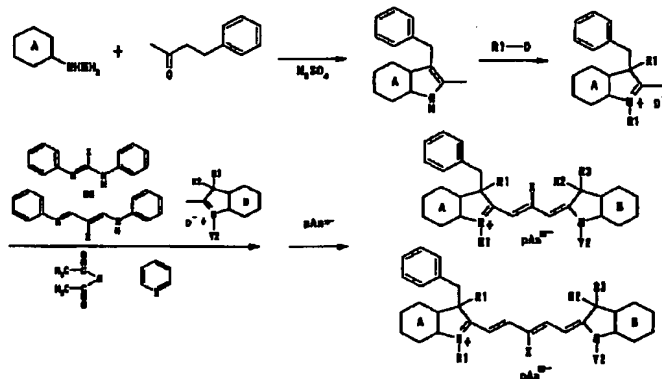
【0024】また、上記一般式 (II) で表される化合物の具体例としては、上記例示の化合物 No. 1~51 のポリメチン鎖の炭素数が5である化合物が挙げられる。

【0025】上記の本発明に係る上記一般式 (I) 又は (II) で表されるシアニン系化合物は、その製造法によって制限を受けるものではない。これらシアニン系化合物の製造方法としては、例えば、R1とY1が同じ場合※

※は、以下のルートが挙げられる。また、R1とY1が異なる場合は、予めヒドラジン化合物にY1基を導入したものを合成し、それを原料として下記と同様に製造するルートが挙げられる。

【0026】

【化9】



(式中、環A、環B、R1、R2、R3、X、Y2、An^{m-}、pは上記一般式 (I) 又は (II) と同様であり、Dは、ハロゲン、置換スルホニルオキシを表す。)

【0027】上記のDで表されるハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、置換スルホニルオキシと

しては、フェニルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ、4-クロロフェニルスルホニルオキシ

キシ等が挙げられる。

【0028】本発明の光学記録材料としての上記のシアニン系化合物は、光学記録媒体の光学記録層として適用され、該光学記録層の形成にあたっては特に制限を受けない。一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に溶解した溶液を基体上にスピンコート、スプレー、ディッピング等で塗布する湿式塗布法が用いられる。その他の方法としては蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。

【0029】上記光学記録層の厚さは、通常、0.001~10μmであり、好ましくは0.01~5μmの範囲が適当である。また、本発明の光学記録材料を光学記録媒体の光学記録層に含有させる際の該光学記録層に対する使用量は、好ましくは50~100重量%である。

【0030】また、上記光学記録層は、本発明の光学記録材料の他に必要に応じてシアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物等の光学記録層に用いられる化合物；ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類を含有してもよく、界面活性剤；帯電防止剤；滑剤；難燃剤；ヒンダードアミン等のラジカル捕捉剤；フェロセン誘導体等のビット形成促進剤；分散剤；酸化防止剤；架橋剤；耐光性付与剤等を含有してもよい。

【0031】さらに、上記光学記録層は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよい。これらは、光学記録層に対して好ましくは0~50重量%の範囲で使用される。

【0032】このような光学記録層を設ける基体の材質は、書き込み（記録）光及び読み出し（再生）光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂、ガラス等が用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスク等の任意の形状のものが使用できる。

【0033】また、上記光学記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹

脂、紫外線硬化性樹脂等による保護層を形成することもできる。

【0034】本発明の光学記録材料は、記録、再生に半導体レーザを用いる光学記録媒体に好適であり、特に高速記録タイプのCD-R、DVD-R等の光ディスクに好適である。

【0035】

【実施例】以下、製造例、製造実施例、評価例及び実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

【0036】〔製造例1〕（中間体化合物Aの製造）

窒素置換した反応フラスコに4-メチルフェニルヒドラジン塩酸塩39.7gとエタノール117.2gを仕込み、窒素気流下70℃で発熱に注意しながら3-フェニルプロピルメチルケトン40.8gを滴下した。更に35%塩酸水114.7gを滴下して、2時間還流した。冷却後にトルエン500gと水500gを加え、更に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを8以上にして油水分離を行った。油相を温水500gで3回洗浄し、脱水、脱溶媒を行った。得られた残渣をエタノール117.2gで晶析を行い、得られた結晶を濾取し、80℃での真空乾燥を行い、白色結晶を35.6g（収率60.8%）を得た。得られた白色結晶11.8g、ヨウ化メチル28.4g、メタノール19.6gを反応フラスコに仕込み、オートクレーブ中100℃で5時間反応させた。脱溶媒後、酢酸エチル40gを加えて30分還流させ、室温まで冷却後、結晶を濾取し、80℃で真空乾燥を行い、中間体Aの黄色結晶を11.4g（収率：58.3%）得た。

【0037】〔製造例2〕（中間体化合物Bの製造）

窒素置換した反応フラスコに4-メトキシフェニルヒドラジン塩酸塩34.9gとエタノール100gを仕込み、窒素気流下80℃で発熱に注意しながら3-フェニルプロピルメチルケトン35.6gを滴下した。1時間還流した後、硫酸5.9gを滴下して、更に2時間還流した。冷却後にトルエン200gと水200gを加え、更に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを8以上にして油水分離を行った。油相を温水200gで3回洗浄し、脱水、脱溶媒を行った。得られた残渣をトルエン100gで晶析を行い、得られた結晶を濾取し、80℃での真空乾燥を行い、白色結晶を25.4g（収率50.5%）を得た。得られた白色結晶10.1g、ヨウ化メチル28.4g、メタノール19.6gを反応フラスコに仕込み、オートクレーブ中100℃で5時間反応させた。脱溶媒後、酢酸エチル32.0gを加えて30分還流させ、室温まで冷却後、結晶を濾取し、80℃で真空乾燥を行い、中間体Bの黄色結晶を9.5g（収率：58.3%）得た。

【0038】〔製造例3〕（中間体化合物Cの製造）

窒素置換した反応フラスコに2-ナフチルヒドラジン79.1gとエタノール274.1gを仕込み、窒素気流下55℃で3-フェニルプロピルメチルケトン88.9gを滴下した。30分攪拌した後、発熱に注意しながら硫酸49gを滴下して、1時間還流した。冷却後にトルエン1000gと水1000gを加え、更に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを8以上にして油水分離を行った。油相を温水500gで3回洗浄し、脱水、脱溶媒を行った。得られた残渣をトルエン137gで晶析を行い、得られた結晶を濾取し、80℃での真空乾燥を行い、白色結晶を72.4g(収率53.4%)を得た。得られた白色結晶13.6g、ヨウ化メチル28.4g、メタノール21.4gを反応フラスコに仕込み、オートクレーブ中100℃で15時間反応させた。脱溶媒後、酢酸エチル100gとメタノール6.0gの混合溶媒で晶析した。結晶を濾取し、140℃で真空乾燥を行い、中間体Cの粗結晶(HPLC純度60%)を6.9g(収率:32.3%)得た。

【0039】〔製造例4〕(中間体化合物Dの製造)

窒素置換した反応フラスコにフェニルヒドラジン硫酸塩157gとエタノール221gを仕込み、窒素気流下70℃で発熱に注意しながら3-フェニルプロピルメチルケトン178gを滴下した。更に硫酸4.9gを滴下して、8時間還流した。冷却後にトルエン250gと温水300gを加え、更に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを8以上にして油水分離を行った。油相を温水300gで3回洗浄し、脱水、脱溶媒を行った。得られた残渣をエタノール300gで晶析を行い、得られた結晶を濾取し、80℃での真空乾燥を行い、白色結晶を116.1g(収率52.5%)を得た。得られた白色結晶22.1g、ヨウ化メチル56.8g、メタノール37.7gを反応フラスコに仕込み、オートクレーブ中100℃で16時間反応させた。脱溶媒後、メタノール3.80gを加え加熱溶解し、酢酸エチル38.0gを加えて室温まで冷却し晶析した。結晶を濾取し、80℃で真空乾燥を行い、中間体Dの白色結晶を17.5g(収率:46.4%)得た。

【0040】〔製造例5〕(中間体化合物Eの製造)

窒素置換した反応フラスコに4-イソプロピルフェニルヒドラジン塩酸塩19.0gとエタノール54.0gを仕込み、窒素気流下70℃で発熱に注意しながら3-フェニルプロピルメチルケトン18.1gを滴下した。1時間還流の後、硫酸2.0gを滴下して、更に1時間還流した。冷却後にトルエン120gと水120gを加え、更に50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを8以上にして油水分離を行った。油相を温水60.0gで3回洗浄し、脱水、脱溶媒を行った。得られた残渣をトルエン100gで晶析を行い、得られた結晶を濾取し、80℃での真空乾燥を行い、薄茶色結晶を18.1g(収率67.4%)を得た。得られた薄茶色結晶1

0.5g、ヨウ化メチル28.4g、メタノール16.8gを反応フラスコに仕込み、オートクレーブ中100℃で5時間反応させた。脱溶媒後、酢酸エチル40.0gを加えて30分還流させ、室温まで冷却後、結晶を濾取し、80℃で真空乾燥を行い、中間体Eの黄色結晶を10.3g(収率:59.6%)得た。

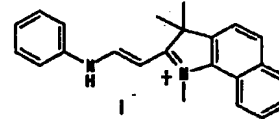
【0041】〔製造実施例1〕(化合物No.4六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに、中間体A4.5g、下記式で表される中間体a3.9g、無水酢酸3.1g、ビリジン15.8gを仕込み、50℃で3時間反応させた。クロロホルム50.0g、水50g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌して塩交換を行った。水層を除去後、水50.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を50.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール30.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を洗浄後、140℃真空乾燥して目的物である化合物No.4の六フッ化リン塩の緑色結晶2.5g(収率:38.9%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0042】

【化10】

中間体 a



【0043】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 99.3%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.77; s; 3) (1.79; s; 3) (2.04; s; 3) (3.34; s; 3) (3.37~3.41; d; 1) (3.59~3.63; d; 1) (4.21; s; 3) (6.45~6.50; d; 1) (6.63~6.66; d; 2) (6.99~7.05; m; 3) (7.07~7.09; d; 1) (7.17~7.19; d; 1) (7.55; s; 1) (7.58~7.65; m; 2) (7.80~7.83; d; 1) (7.92~7.95; d; 1) (8.06~8.09; d; 1) (8.31~8.54; t; 1) (8.63~8.66; d; 1)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{max}: 593nm, ε: 1.17×10⁵

【0044】〔製造実施例2〕(化合物No.7六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに、中間体B4、1g、中間体a4、5g、無水酢酸3.1g、ビリジン15.8gを仕込み、50℃で3時間反応させた。クロロホルム50.0g、水50.0g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌し塩交換を行った。水層を除去後、水50.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を50.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール100gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を洗浄後、140℃真空乾燥して目的物である化合物No. 7の六フッ化リン塩の緑色結晶2.4g(収率:35.7%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0045】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 99.1%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.83; s; 3) (2.00; s; 3) (2.06; s; 3) (3.49; s; 3) (3.55~3.58; d; 1) (3.69~3.72; d; 1) (3.89; s; 3) (4.34; s; 3) (6.56~6.60; d; 1) (6.66~6.69; d; 1) (6.79~6.80; d; 2) (6.95~6.97; d; 1) (7.02~7.09; m; 3) (7.12~7.15; d; 1) (7.36; s; 1) (7.58~7.66; m; 2) (7.75~7.77; d; 1) (7.91~7.93; d; 1) (8.06~8.08; d; 1) (8.68~8.78; t+d; 2)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{\max} ; 602nm, ϵ ; 1.09×10^5

【0046】[製造実施例3] (化合物No. 34六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに中間体C6.0g、N、N'-ジフェニルアミジン1.4g、無水酢酸2.1g、ビリジン11.1gを仕込み、55℃で2時間反応させた。クロロホルム20.0g、水40.0g、六フッ化リンカリウム3.9gを加え、50℃で30分攪拌して塩交換を行った。水層を除去後、水50.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を40.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール40.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶にジメチルホルムアミド5.0gに加熱溶解させ、これにメタノールを加え再結晶を行った。結晶を洗浄後、80℃で真空乾燥して目的物である化合物No. 34の六フッ化リン塩の緑色結晶0.6g(収率:10.6%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0047】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 98.0%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(2.19; s; 6) (3.56; s; 6) (3.68~3.72; d; 2) (4.20~4.24; d; 2) (6.49~6.52; d; 4) (6.64~6.68; d; 2) (6.85~6.90; t; 6) (6.94~6.98; t; 2) (7.54~7.60; m; 4) (7.75~7.80; t; 2) (8.02~8.09; m; 4) (8.51~8.53; d; 2) (8.82~8.90; t; 3)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{\max} ; 608nm, ϵ ; 1.23×10^5

【0048】[製造実施例4] (化合物No. 36六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに中間体D7.5g、N、N'-ジフェニルアミジン2.0g、無水酢酸3.1g、ビリジン15.8gを仕込み、60℃で3時間反応させた。クロロホルム25.0g、水25.0g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌して塩交換を行った。水層を除去後、水25.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を25.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール60.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を洗浄後、140℃で真空乾燥して目的物である化合物No. 36の六フッ化リン塩の赤色結晶2.2g(収率:33.6%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0049】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 100%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.91; s; 6) (3.40~3.52; m+s; 2+6) (3.59~3.71; m; 2) (6.52~6.60; d; 2) (6.64~6.72; m; 4) (6.98~7.09; m; 6) (7.19~7.25; d; 2) (7.28~7.39; m; 4) (7.73~7.76; d; 2) (8.60~8.66; t; 1)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{\max} ; 561nm, ϵ ; 1.42×10^5

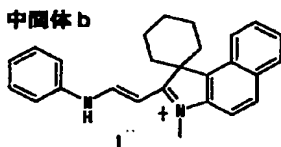
【0050】[製造実施例5] (化合物No. 41六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに、中間体D5.4g、下記式で表される中間体b3.8g、無水酢酸3.1g、ビリジン15.8gを仕込み、25℃で10時間反応させ

た。50℃に加熱してからクロロホルム30.0g、水30.0g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌して塩交換を行った。水層を除去後、水30.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を30.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にジメチルホルムアミド2.0gを加え加熱溶解した溶液にメタノール20.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を再度ジメチルホルムアミド4.0gとメタノール20.0gを用いて再結晶した。これを濾取して得た結晶を洗浄後、140℃真空乾燥して目的物である化合物No. 41の六フッ化リン塩の濃緑色結晶1.4g(収率:20.9%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0051】

【化11】



【0052】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 99.0%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.66~1.89; br; 4) (1.80; s; 3) (2.49~2.62 br+br; 4) (2.49~2.62; m; 2) (3.38; s; 3) (3.42~3.47; m; 2) (4.04; s; 3) (6.56~6.79; m; 4) (6.98~7.06; m; 3) (7.14~7.17; d; 1) (7.21~7.26; t; 1) (7.31~7.36; t; 1) (7.54~7.59; t; 1) (7.62~7.65; d; 1) (7.69~7.74; t; 1) (7.81~7.84; d; 1) (7.86~8.17; m; 2) (8.30~8.37; m; 2)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

 λ_{\max} ; 579nm, ϵ ; 1.00×10^5

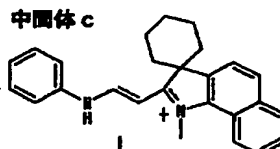
【0053】[製造実施例6] (化合物No. 43六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに、中間体A 3.9g、下記式で表される中間体c 4.9g、無水酢酸3.1g、ピリジン15.8gを仕込み、50℃で3時間反応させた。クロロホルム50.0g、水50.0g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌し塩交換を行った。水層を除去後、水50.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を50.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸

ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール30.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を洗浄後、140℃真空乾燥して目的物である化合物No. 43の六フッ化リン塩の緑色結晶4.3g(収率:62.9%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0054】

【化12】



【0055】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 99.3%

②構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.74~1.96; br; 7) (2.09~2.19; br; 6) (2.32; s; 3) (3.36; s; 3) (3.41~3.45; d; 1) (3.52~3.56; d; 1) (4.30; s; 3) (6.44~6.48; d; 1) (6.52~6.55; d; 1) (6.64~6.66; d; 2) (6.88~6.96; m; 4) (7.09~7.11; d; 1) (7.42; s; 1) (7.42~7.57; m; 2) (7.78~7.80; d; 1) (7.96~7.99; d; 2) (8.06~8.08; d; 1) (8.57~8.59; d; 1) (8.66~8.73; t; 1)

③光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

 λ_{\max} ; 596nm, ϵ ; 1.34×10^5

【0056】[製造実施例7] (化合物No. 44六フッ化リン塩の製造)

窒素置換した反応フラスコに、中間体E 4.2g、中間体c 4.9g、無水酢酸3.1g、ピリジン15.8gを仕込み、50℃で3時間反応させた。クロロホルム50.0g、水50.0g、六フッ化リンカリウム5.5gを加え、30分攪拌し塩交換を行った。水層を除去後、水50.0g、六フッ化リンカリウムを更に1.0gを加え、30分攪拌した後、水相を除去した油相を50.0gの水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム乾燥後、減圧脱溶媒して残渣を得た。この残渣にメタノール30.0gを加えて晶析を行い、濾取した結晶を洗浄後、140℃真空乾燥して目的物である化合物No. 44の六フッ化リン塩の緑色結晶3.3g(収率:46.3%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。

【0057】<分析結果>

①純度: HPLC測定; 99.5%

②構造解析：¹H-NMR測定

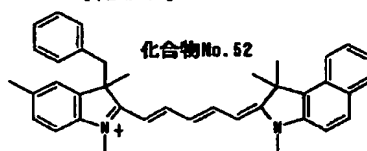
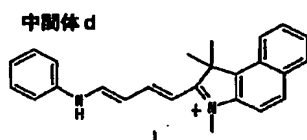
(ケミカルシフトppm;多重度;プロトン数)

(1.30~1.35;t;6)(1.88~2.08;br;7)(2.24~2.34;br;6)(3.03~3.07;m;1)(3.53~3.58;s+d;4)(3.69~3.73;d;1)(4.43;s;3)(6.63~6.66;d;1)(6.68~6.71;d;1)(6.81~6.83;d;2)(7.03~7.12;m;4)(7.27~7.30;d;1)(7.62~7.72;m;3)(7.92~7.94;d;1)(8.10~8.13;d;1)(8.20~8.22;d;1)(8.72~8.74;d;1)(8.83~8.90;t;1)

③光学的特性：クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

 λ_{\max} :597nm, ϵ : 1.15×10^4

【0058】[製造実施例8](ペンタメチン型シアニキ



【0060】<分析結果>

①純度：HPLC測定：100%

②構造解析：¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm;多重度;プロトン数)

(1.79;s;3)(1.96~1.99;d;6)(2.40;s;3)(3.28;s;3)(3.48~3.52;d;1)(3.66~3.70;d;1)(3.73;s;3)(6.22~6.26;d;1)(6.31~6.36;d;1)(6.55~6.63;m;3)(6.95~7.05;m;4)(7.13~7.15;d;1)(7.48~7.50;t;1)(7.58s;1)(7.64~7.70;t;1)(7.73~7.76;d;1)(8.04~8.06;t;2)(8.23~8.26;d;1)(8.41~8.49;m;2)

※09;t;2)(8.23~8.26;d;1)(8.41~8.49;m;2)

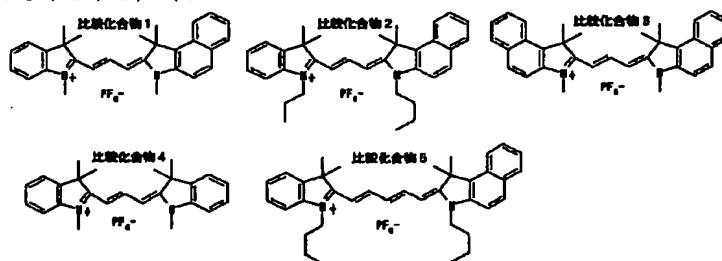
③光学的特性：メタノール溶媒でのUVスペクトル測定

 λ_{\max} :667nm, ϵ : 2.26×10^4

【0061】[評価例]上記の製造実施例で得た化合物及び以下に示す比較化合物1~4について、窒素気流中の示差熱分析を行い熱分解温度と熱分解の急峻性を評価した。熱分解温度は、DTAの発熱のピークトップ温度で比較評価し、急峻性は、DSCの融解~発熱分解終了の温度及びその幅で評価した。結果を表1~4に示す。

【0062】

【化14】



【0063】

【表1】

	シアニン化合物好 わ	シアニン化 合物アニオン	熱分解温度 (℃)	熱分解急峻性(℃)
評価例1	化合物No. 4	PF ₆ ⁻	242.5	8.5
評価例2	化合物No. 7	PF ₆ ⁻	247.5	12.4
評価例3	化合物No. 41	PF ₆ ⁻	227.1	9.8
評価例4	化合物No. 43	PF ₆ ⁻	252.2	2.7
評価例5	化合物No. 44	PF ₆ ⁻	241.9	13.9
比較評価例1	比較化合物1	PF ₆ ⁻	282.5	19.5
比較評価例2	比較化合物2	PF ₆ ⁻	276.5	25.0

【0064】

* * 【表2】

	シアニン化合物好 わ	シアニン化 合物アニオン	熱分解温度 (℃)	熱分解急峻性(℃)
評価例6	化合物No. 34	PF ₆ ⁻	229.1	1.0
比較評価例3	比較化合物3	PF ₆ ⁻	292	2.0

【0065】

※ ※ 【表3】

	シアニン化合物好 わ	シアニン化 合物アニオン	熱分解温度 (℃)	熱分解急峻性(℃)
評価例7	化合物No. 36	PF ₆ ⁻	246.6	4.2
比較評価例4	比較化合物4	PF ₆ ⁻	300	10.8

【0066】

★ ★ 【表4】

	シアニン化合物好 わ	シアニン化 合物アニオン	熱分解温度 (℃)	熱分解急峻性(℃)
評価例8	化合物No. 52	PF ₆ ⁻	222.0	50
比較評価例5	比較化合物5	PF ₆ ⁻	247.0	64.3

【0067】上記の表1～4の結果から、本発明に係る3位にベンジル基を導入したシアニン系化合物が低温で分解し、熱分解の急峻性も優れることが確認できた。これらの性質は、高速記録に適するものである。

【0068】【実施例1～6】（記録媒体の製造及び評価）

チタンキレート化合物（T-50：日本曹達社製）を塗布、加水分解して下地層（0.01μm）を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、上記の製造実施例1～3、5、7～8で得たシアニン系化合物について、2、2、3、3-テトラフルオロプロパノール溶液（濃度2%）によるスピンコーティング法にて塗☆

☆布して、厚さ100nmの光学記録層を形成し光学記録媒体を得た。これらの光学記録媒体について、現在、光学記録ディスクに用いられている記録光の波長について、UVスペクトル吸収の測定による評価を行った。各記録媒体のλmaxの強度を1として、これに対する相対強度の値が0.15より小さいと記録及び再生の特性が悪化し、0.50を超えると光学記録層の耐光性が悪くなり、記録の保存安定性が悪くなる。従って、相対強度が、好適な範囲である0.15～0.50を示すものを適正記録光波長とした。結果を表5に記す。

【0069】

【表5】

	シアニン化合物	λmax nm	適正記録光波長(相対強度)
実施例1	化合物No. 4 PF ₆ ⁻ 塩	610	635nm(0.477), 650nm(0.208)
実施例2	化合物No. 7 PF ₆ ⁻ 塩	619	650nm(0.306), 660nm(0.188)
実施例3	化合物No. 34 PF ₆ ⁻ 塩	620	650nm(0.316), 660nm(0.181)
実施例4	化合物No. 41 PF ₆ ⁻ 塩	594	620nm(0.444), 635nm(0.180)
実施例5	化合物No. 44 PF ₆ ⁻ 塩	610	635nm(0.456), 650nm(0.200)
実施例6	化合物No. 52 PF ₆ ⁻ 塩	706	770nm(0.292), 780nm(0.180), 790nm(0.151)

【0070】

【発明の効果】本発明は、高速記録に対応できる光学記

録媒体に合致したシアニン系化合物を含有してなる光学記録材料を提供できるものである。